

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-210865

(P2001-210865A)

(43)公開日 平成13年8月3日(2001.8.3)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

H 01 L 33/00

H 01 S 5/327

識別記号

F I

H 01 L 33/00

H 01 S 5/327

テ-マコ-ト(参考)

D 5 F 0 4 1

5 F 0 7 3

審査請求 未請求 請求項の数49 書面 (全 15 頁)

(21)出願番号

特願2000-50326(P2000-50326)

(22)出願日

平成12年1月22日(2000.1.22)

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 三田村 聰

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ  
一株式会社内

(72)発明者 白井 克弥

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ  
一株式会社内

(74)代理人 100098785

弁理士 藤島 洋一郎

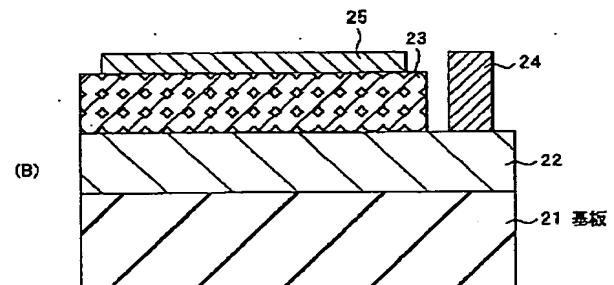
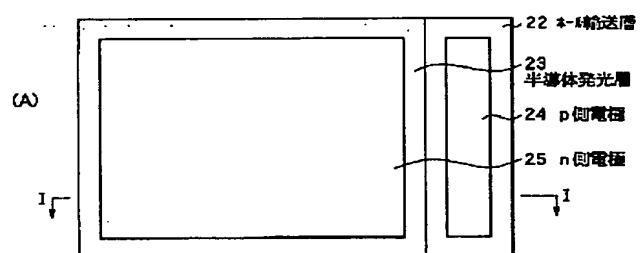
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 発光素子およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 容易に製造できかつ容易に動作させることができる発光素子およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 基板21の上にホール輸送層22および半導体発光層23を順次積層した構造を有する。ホール輸送層22はアクセプター不純物を添加した3B族元素の窒化物により構成されている。半導体発光層23は微粒子焼結体により構成されている。この微粒子焼結体はZnOなどの酸化物よりなる微結晶を含む微粒子が焼結により接合されたものであり、微粒子間の粒界エネルギー障壁が小さく、電子輸送性を有している。よって、低電圧の直流電流で容易に動作させることができる。また、基板21を任意に選択することができ、大面積化およびコストの低減を図ることができる。更に、ホール輸送層と半導体発光層23の結晶系および格子定数の精密な制御が不要であり、容易に製造することができる。



(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ホール輸送層と、このホール輸送層の一面側に形成され、半導体の微結晶を含む微粒子が焼結領域により接合された微粒子焼結体よりなる半導体発光層と、前記ホール輸送層に対して電気的に接続された第 1 の電極と、前記半導体発光層に対して電気的に接続された第 2 の電極とを備えたことを特徴とする発光素子。

【請求項 2】 前記半導体発光層は電子輸送機能を有することを特徴とする請求項 1 記載の発光素子。

【請求項 3】 前記微粒子焼結体における微結晶の結晶粒径は、100 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の発光素子。

【請求項 4】 前記微粒子焼結体における微結晶は、亜鉛 (Zn), チタン (Ti) および鉄 (Fe) からなる群のうちの少なくとも 1 種を含む酸化物、または 3B 族元素の窒化物により構成されたことを特徴とする請求項 1 記載の発光素子。

【請求項 5】 前記微粒子焼結体における微結晶は、酸化亜鉛 (ZnO) により構成されたことを特徴とする請求項 1 記載の発光素子。

【請求項 6】 前記ホール輸送層は、前記半導体発光層よりも大きい禁制帯幅エネルギーを有することを特徴とする請求項 1 記載の発光素子。

【請求項 7】 前記ホール輸送層は、アクセプター不純物を含む 3B 族元素の窒化物により構成されたことを特徴とする請求項 1 記載の発光素子。

【請求項 8】 前記 3B 族元素の窒化物は、窒化ホウ素 (BN), 窒化アルミニウム (AlN), 窒化ガリウム (GaN) および窒化アルミニウム・ガリウム混晶 (AlGaN) からなる群のうちの少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 7 記載の発光素子。

【請求項 9】 前記アクセプター不純物はマグネシウム (Mg) であることを特徴とする請求項 7 記載の発光素子。

【請求項 10】 前記ホール輸送層は、単結晶体、多結晶体、非晶質体、微粒子体あるいはこれらの複合体により構成されたことを特徴とする請求項 1 記載の発光素子。

【請求項 11】 前記第 1 の電極および前記第 2 の電極は、少なくとも金 (Au) を含むことを特徴とする請求項 1 記載の発光素子。

【請求項 12】 前記第 1 の電極は、ニッケル層、白金層および金層を積層した構造を有することを特徴とする請求項 1 記載の発光素子。

【請求項 13】 前記第 1 の電極および前記第 2 の電極は、合金化されたものであることを特徴とする請求項 1 記載の発光素子。

【請求項 14】 ホール輸送層と、

2

## 電子輸送層と、

これらホール輸送層と電子輸送層との間に形成され、半導体の微結晶を含む微粒子が焼結領域により接合された微粒子焼結体よりなる半導体発光層と、

前記ホール輸送層に対して電気的に接続された第 1 の電極と、

前記電子輸送層に対して電気的に接続された第 2 の電極とを備えたことを特徴とする発光素子。

【請求項 15】 前記微粒子焼結体における微結晶の結晶粒径は、100 nm 以下であることを特徴とする請求項 14 記載の発光素子。

【請求項 16】 前記微粒子焼結体における微結晶は、亜鉛 (Zn), チタン (Ti) および鉄 (Fe) からなる群のうちの少なくとも 1 種を含む酸化物、または 3B 族元素の窒化物により構成されたことを特徴とする請求項 14 記載の発光素子。

【請求項 17】 前記微粒子焼結体における微結晶は、酸化亜鉛 (ZnO) により構成されたことを特徴とする請求項 14 記載の発光素子。

【請求項 18】 前記ホール輸送層および前記電子輸送層は、前記半導体発光層よりも大きい禁制帯幅エネルギーを有することを特徴とする請求項 14 記載の発光素子。

【請求項 19】 前記ホール輸送層は、アクセプター不純物を含む 3B 族元素の窒化物により構成されたことを特徴とする請求項 14 記載の発光素子。

【請求項 20】 前記アクセプター不純物はマグネシウム (Mg) であることを特徴とする請求項 19 記載の発光素子。

【請求項 21】 前記電子輸送層は、ドナー不純物を含む 3B 族元素の窒化物により構成されたことを特徴とする請求項 14 記載の発光素子。

【請求項 22】 前記ドナー不純物はシリコン (Si) であることを特徴とする請求項 21 記載の発光素子。

【請求項 23】 前記ホール輸送層および前記電子輸送層は、単結晶体、多結晶体、非晶質体、微粒子体あるいはこれらの複合体により構成されたことを特徴とする請求項 14 記載の発光素子。

【請求項 24】 半導体の微結晶を含む微粒子が焼結領域により接合された微粒子焼結体よりなる半導体発光層と、

この半導体発光層とそれ電気的に接続された第 1 の電極および第 2 の電極とを備えたことを特徴とする発光素子。

【請求項 25】 基板の上にホール輸送層を形成する工程と、

このホール輸送層の上に、半導体の微結晶を含む微粒子を焼結した微粒子焼結体により半導体発光層を形成する工程とを含むことを特徴とする発光素子の製造方法。

【請求項 26】 前記微結晶を亜鉛 (Zn), チタン

(3)

3

(T i) および鉄 (F e) からなる群のうちの少なくとも 1 種を含む酸化物、または 3 B 族元素の窒化物により形成することを特徴とする請求項 2 5 記載の発光素子の製造方法。

【請求項 2 7】 前記微結晶を酸化亜鉛 (Z n O) により形成することを特徴とする請求項 2 5 記載の発光素子の製造方法。

【請求項 2 8】 加熱処理またはエネルギー ビームを照射することにより前記微粒子を焼結することを特徴とする請求項 2 5 記載の発光素子の製造方法。

【請求項 2 9】 エキシマレーザビームを照射することにより前記微粒子を焼結することを特徴とする請求項 2 8 記載の発光素子の製造方法。

【請求項 3 0】 X e C l, X e F, X e B r, K r F, K r C l, A r F または F 2 を用いて発振させたエキシマレーザビームを照射することにより前記微粒子を焼結することを特徴とする請求項 2 9 記載の発光素子の製造方法。

【請求項 3 1】 酸素含有雰囲気中または窒素含有雰囲気中において前記微粒子を焼結することを特徴とする請求項 2 5 記載の発光素子の製造方法。

【請求項 3 2】 酸素または窒素の含有比が 6 0 m o l % 以上のガス雰囲気中において前記微粒子を焼結することを特徴とする請求項 2 5 記載の発光素子の製造方法。

【請求項 3 3】 前記ホール輸送層の上に、前記微粒子を溶液に分散させた塗布溶液を塗布したのち、乾燥させ、焼結することを特徴とする請求項 2 5 記載の発光素子の製造方法。

【請求項 3 4】 前記溶液として 1 以上の水酸基を有する有機化合物を少なくとも 1 種含む有機溶媒を用いることを特徴とする請求項 3 3 記載の発光素子の製造方法。

【請求項 3 5】 前記有機化合物はアルコールおよびその誘導体、フェノールおよびクレゾールから選ばれたものであることを特徴とする請求項 3 4 記載の発光素子の製造方法。

【請求項 3 6】 スピンコート法、ディップコート法、スプレーコート法、ロールコート法、メニスカスコート法、バーコート法、カーテンフローコート法あるいはビードコート法を用いて前記塗布溶液を塗布することを特徴とする請求項 3 3 記載の発光素子の製造方法。

【請求項 3 7】 基板の上にホール輸送層を形成する工程と、

このホール輸送層の上に、半導体の微結晶を含む微粒子を焼結した微粒子焼結体により半導体発光層を形成する工程と、

この半導体発光層の上に、電子輸送層を形成する工程とを含むことを特徴とする発光素子の製造方法。

【請求項 3 8】 前記微結晶を亜鉛 (Z n), チタン (T i) および鉄 (F e) からなる群のうちの少なくとも 1 種を含む酸化物、または 3 B 族元素の窒化物により

(4)

4

形成することを特徴とする請求項 3 7 記載の発光素子の製造方法。

【請求項 3 9】 前記微結晶を酸化亜鉛 (Z n O) により形成することを特徴とする請求項 3 7 記載の発光素子の製造方法。

【請求項 4 0】 加熱処理またはエネルギー ビームを照射することにより前記微粒子を焼結することを特徴とする請求項 3 7 記載の発光素子の製造方法。

【請求項 4 1】 エキシマレーザビームを照射することにより前記微粒子を焼結することを特徴とする請求項 4 0 記載の発光素子の製造方法。

【請求項 4 2】 X e C l, X e F, X e B r, K r F, K r C l, A r F または F 2 を用いて発振させたエキシマレーザビームを照射することにより前記微粒子を焼結することを特徴とする請求項 4 1 記載の発光素子の製造方法。

【請求項 4 3】 酸素含有雰囲気中または窒素含有雰囲気中において前記微粒子を焼結することを特徴とする請求項 3 7 記載の発光素子の製造方法。

【請求項 4 4】 酸素または窒素の含有比が 6 0 m o l % 以上のガス雰囲気中において前記微粒子を焼結することを特徴とする請求項 3 7 記載の発光素子の製造方法。

【請求項 4 5】 前記ホール輸送層の上に、前記微粒子を溶液に分散させた塗布溶液を塗布したのち、乾燥させ、焼結することを特徴とする請求項 3 7 記載の発光素子の製造方法。

【請求項 4 6】 前記溶液として 1 以上の水酸基を有する有機化合物を少なくとも 1 種含む有機溶媒を用いることを特徴とする請求項 4 5 記載の発光素子の製造方法。

【請求項 4 7】 前記有機化合物はアルコールおよびその誘導体、フェノールおよびクレゾールから選ばれたものであることを特徴とする請求項 4 6 記載の発光素子の製造方法。

【請求項 4 8】 スピンコート法、ディップコート法、スプレーコート法、ロールコート法、メニスカスコート法、バーコート法、カーテンフローコート法あるいはビードコート法を用いて前記塗布溶液を塗布することを特徴とする請求項 4 5 記載の発光素子の製造方法。

【請求項 4 9】 基板の上に、半導体の微結晶を含む微粒子を焼結した微粒子焼結体により半導体発光層を形成する工程を含むことを特徴とする発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体の微結晶を含む微粒子焼結体を用いた発光素子およびその製造方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】 直流電流により動作する発光素子の中でも、特に、青色発光ダイオード (Blue - LED; Blue Light Emitting Diode)

(4)

5

e)、紫外発光ダイオード (UV-LED; Ultra-Violet Light Emitting Diode) などの発光素子に使用される実用的な半導体材料として、窒化ガリウム (GaN)、窒化インジウム・ガリウム混晶 (InGaN)、窒化アルミニウム・ガリウム混晶 (AlGaN) あるいは窒化インジウム・アルミニウム・ガリウム混晶 (InAlGaN) に代表される3族ナイトライド化合物半導体が注目されており、その研究開発が活発に行われている。

【0003】このような3族ナイトライド化合物半導体は、従来、MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition; 有機金属化学気相成長) 法 (MOVPE (Metal Organic Vapor Phase Epitaxy) 法ともいう) あるいはMBE (Molecular Beam Epitaxy; 分子線エピタキシー) 法を用いて基板上に成長させることにより単結晶薄膜として作製されている。

【0004】このうちMOCVD法は、3族元素および窒素の原料ガスを化学反応させることにより基板上に3族ナイトライド化合物半導体をヘテロエピタキシャル成長させる方法であり、組成が均一な単結晶薄膜を形成することができるという利点を有している。また、基板温度 (成長温度) を高く設定することができるので、転位などの格子欠陥の少ない、いわゆる結晶性の高い単結晶薄膜を比較的容易に作製することができるという利点も有している。

【0005】一方、MBE法は、クヌーセンセルから蒸発させた3族元素および窒素の各粒子ビームを基板に照射して結晶を成長させる方法であり、組成および膜厚の均一な薄膜を形成することができるという利点を有している。また、基板温度 (成長温度) を高く設定することができるので、転位などの格子欠陥の少ない、いわゆる結晶性の高い単結晶薄膜を比較的容易に作製することができるという利点も有している。

【0006】しかしながら、MOCVD法により発光素子を製造する場合、使用する基板は成長させる化合物半導体とほぼ等しい結晶格子定数を有すると共に、耐熱性に優れている必要がある。すなわち、基板の材質や大きさに制約が生じてしまうという問題があった。

【0007】例えば、3族ナイトライド化合物半導体を成長させる場合には、主に結晶性のサファイア ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 基板が使用されている。このサファイアは、3族ナイトライド化合物半導体、中でも窒化ガリウムとほぼ等しい結晶格子定数を有すると共に、耐熱性に優れており、MOCVD用の基板として好適な材料である。しかし、サファイア基板を用いる場合には、c面上に成長させる必要があるため、基板の加工性や成形性に難が

6

あり、材料コストが高くなってしまう問題があった。

【0008】また、基板の全面に均一な膜厚の薄膜を形成することが困難であるために、面積の大きな基板を用いることができず、現状では最大で20cm程度であり、生産性が低いという問題もあった。

【0009】更に、発光素子は発光層 (活性層とも言う) とキャリア輸送層とで構成される多層構造となるため、各半導体層の接合面において結晶格子歪みが生じないように化合物半導体をエピタキシャル成長させる必要がある。その理由としては、結晶格子歪みが生じると、各半導体層の接合面近傍において転位などの結晶格子欠陥が発生し、発光効率が低下してしまうからである。すなわち、各半導体層の結晶系と格子定数を精密に制御する必要があり、結晶成長条件の設定とその制御には困難を極め、製造が難しいという問題もあった。

【0010】なお、上記3族ナイトライド化合物半導体の他にも、発光素子に使用される実用的な半導体材料としては酸化物半導体がある。酸化物半導体の特長は、3族ナイトライド化合物半導体に比べて低温で結晶を成長させることができることである。

【0011】酸化物半導体の中でも、例えば酸化亜鉛 (ZnO) は、禁制帯幅エネルギーが3.2eVの直接遷移型の発光材料として知られている。また、酸化亜鉛の励起子結合エネルギーは60meVであり、窒化ガリウムの24meVに比べて大きく、室温でも励起子が安定に存在すると考えられている。よって、室温において励起子発光する発光素子が実現可能であり、酸化亜鉛の励起子発光に関する文献は過去に多数ある。

【0012】例えば、酸化亜鉛を発光層として用いた発光素子に関する最も古い公知文献としては、「ZINC OXIDE LIGHT EMITTING DIODE」 (U. S. Patent: No. 4081764, Date: March 28, 1978) がある。この文献では、単結晶酸化亜鉛の薄片にアノード電極とカソード電極を形成し、その電極間に直流電圧を印加して動作させるMS (Metal Semiconductor) 構造の発光素子が提案されている。一般に、MS構造の発光素子は、金属と半導体の接触により半導体表面に形成されるショットキーバリア (Shotky barrier) を利用して整流特性を発現させ動作させるものである。この特許で提案されている発光素子の特徴は、単結晶酸化亜鉛の薄片の片面に酸素原子の結晶格子面を露出させ、その結晶格子面に仕事関数の大きい材料を用いたアノード電極を形成することにより、整流特性を発現させる点にある。よって、この発光素子では、単結晶酸化亜鉛の結晶格子面を精密に露出させるプロセス技術と、この結晶格子面とアノード電極とをきちんと接合させるプロセス技術とが必要不可欠であり、製造が難しいという問題があった。

【0013】また、過去の文献では、上記MS構造の発

(5)

7

光素子の他にも、直流パルス電流（周波数；10Hz～1kHz）により動作するMIS（Metal Insulator Semiconductor）構造の発光素子が提案されている。このMIS構造の発光素子は、金属電極に電圧を印加し、絶縁物を介して半導体表面を制御する発光素子の総称である。

【0014】例えば、このような発光素子としては、銀（Ag）の電極、酸化ケイ素（SiO）よりなる絶縁層、リチウム（Li）を添加した酸化亜鉛よりなる発光層および銀の電極を順次積層した構造のもの（B. W. Thomas et al. : Electronics Letters, vol. 9, No. 16, p. 362 (1973)）、また、金（Au）の電極、酸化ケイ素よりなる絶縁層、酸化亜鉛よりなる発光層および金の電極を順次積層した構造のもの（T. Minami et al. : Jpn. J. Appl. Phys., vol. 13, No. 9, p. 1475 (1974)）、さらに、金の電極、酸化亜鉛よりなる絶縁層、酸化亜鉛よりなる発光層、インジウム（In）の電極を順次積層した構造のもの（A. Shimizu et al. : Jpn. J. Appl. Phys., vol. 17, No. 8, p. 1435 (1978)）などがある。これらMIS構造発光素子の特徴は、その構造上、電流制御ではなく電圧制御を利用している点にある。そのため、MIS構造の発光素子は、電池等の直流電流で動作させることができず、パルスジェネレーター等の直流パルス電流で動作させることとなる。よって、直流パルス電流を発生させる駆動回路が必要となり、システム全体の価格が高くなってしまうという問題があった。また、原理上、絶縁層を導入する構造のため、駆動時に過電流が流れてしまう絶縁破壊の問題もあり、信頼性および安定性に課題があった。

【0015】さらに、最近の公知文献では、六角柱構造の微結晶で構成した酸化亜鉛の発光層を用いてレーザー発振させる発光素子が提案されている（特開平10-256673号公報「光半導体素子及びその製造方法」）。この発光素子の特徴は、六角柱構造の微結晶よりなる酸化亜鉛の結晶粒界（側面6ヶ所）を積極的に共振器ミラーとして機能させる点にある。よって、この発光素子では、微結晶の六角柱構造を幾何学的に精密に形成させ、かつ、この六角柱の側面間隔を制御可能な微結晶の製造技術が必要不可欠であり、製造が難しいという問題があった。

【0016】加えて、最近の公知文献では、平均粒径20nm以下で粒径の等しい微結晶を規則正しく並べた単層膜又は多層膜構成のn型半導体発光層を用いた発光素子が提案されている（「ELECTROLUMINESCENT DEVICES FORMED USING SEMICONDUCTOR NANOCRYSTALS AS AN ELECTRON TRANSPOR

(5)

8

T MEDIA AND METHOD OF MAKING SUCH ELECTROLUMINESCENT DEVICES」（U. S. Patent: No. 5537000, Date: July 16, 1996）。この発光素子の特徴は、平均粒径20nm以下で粒径の等しい微結晶を用いることにより量子サイズ効果が発現し、結晶粒径により発光波長の制御が可能な点にある。よって、この発光素子では、量子サイズ効果を発現させるために微結晶間の結晶粒界が明瞭に存在している必要があり、そのため微結晶間の界面エネルギーが必然的に大きくなり、駆動電圧が高くなってしまうという問題が考えられる。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、容易に製造することができ、かつ容易に動作させることができる発光素子およびその製造方法を提供することにある。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明による発光素子は、ホール輸送層と、このホール輸送層の一面側に形成され、半導体の微結晶を含む微粒子が焼結領域により接合された微粒子焼結体よりなる半導体発光層と、前記ホール輸送層に対して電気的に接続された第1の電極と、前記半導体発光層に対して電気的に接続された第2の電極とを備えたものである。

【0019】本発明による他の発光素子は、ホール輸送層と、電子輸送層と、これらホール輸送層と電子輸送層との間に形成され、半導体の微結晶を含む微粒子が焼結領域により接合された微粒子焼結体よりなる半導体発光層と、前記ホール輸送層に対して電気的に接続された第1の電極と、前記電子輸送層に対して電気的に接続された第2の電極とを備えたものである。

【0020】本発明による他の発光素子は、半導体の微結晶を含む微粒子が焼結領域により接合された微粒子焼結体よりなる半導体発光層と、この半導体発光層とそれ電気的に接続された第1の電極および第2の電極とを備えたものである。

【0021】本発明による発光素子の製造方法は、基板の上にホール輸送層を形成する工程と、このホール輸送層の上に、半導体の微結晶を含む微粒子を焼結した微粒子焼結体により半導体発光層を形成する工程とを含むものである。

【0022】本発明による他の発光素子の製造方法は、基板の上にホール輸送層を形成する工程と、このホール輸送層の上に、半導体の微結晶を含む微粒子を焼結した微粒子焼結体により半導体発光層を形成する工程と、この半導体発光層の上に、電子輸送層を形成する工程とを含むものである。

【0023】本発明による発光素子および他の発光素子では、第1の電極および第2の電極を介して半導体発光

(6)

9

層に電流が注入されると、半導体発光層において光が発生する。ここでは、半導体の微結晶を含む微粒子が焼結領域で接合された微粒子焼結体により半導体発光層が構成されているので、半導体発光層におけるキャリア輸送性が確保されている。

【0024】本発明による発光素子の製造方法および他の発光素子の製造方法では、半導体発光層が半導体の微結晶を含む微粒子を焼結した微粒子焼結体により形成される。

【0025】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について図面を参照して詳細に説明する。

【0026】図1は本発明の実施の形態に係る発光素子の半導体発光層を構成する微粒子焼結体10の一構成例を概念的に表すものである。なお、図1はあくまでもこの微粒子焼結体10を説明するためにその構成を概念的に表したものであり、実物を描写したものではない。

【0027】この微粒子焼結体10は、半導体よりなる微結晶を含む微粒子11が焼結領域11aにより接合された構造を有している。これは、図2に示したような微粒子11を焼結することにより得られたものである。図2に示した微粒子11の集合体では、微粒子間の界面に高い粒界エネルギー障壁（二重ショットキー障壁）が存在しキャリア輸送性がないのに対して、この微粒子焼結体10では、焼結領域11aにより微粒子間の粒界エネルギー障壁が小さくなり、微粒子間のキャリア輸送性を確保できるようになっている。これにより、この微粒子焼結体10は、例えば比抵抗0.001Ωcm～10000Ωcm程度のキャリア輸送性を得ることができるようになっている。

【0028】なお、この微粒子焼結体10を構成する微粒子11は少なくとも一部が微結晶により構成されており、例えば、微結晶と微結晶以外の他の粒子とを含んでいてもよく、また例えば、微結晶に被覆層などが設けられた微粒子を含んでいてもよい。ここで微結晶というのは、単結晶または多結晶よりなる微粒子のことである。この微結晶の結晶粒径（すなわち1つの単結晶の結晶粒径）は100nm以下であることが好ましい。100nm以下であれば欠陥が極めて少ない結晶を得ることができるからである。また、より好ましい微結晶の結晶粒径は50nm以下である。結晶粒径が小さくなるにつれて微結晶の表面自由エネルギーが増大し、加熱処理やレーザーアニール処理により微結晶表面の改質や微結晶間の固相焼結がより低温条件で可能となるので、発光輝度および機械的強度を向上させることができるからである。

【0029】また、この微粒子焼結体10は、禁制帯遷移発光（禁制帯遷移に起因する発光）またはドナーアクセプターペア発光（ドナーアクセプター準位間遷移に起因する発光）をするようになっている。すなわち、この微粒子焼結体10は、禁制帯遷移発光機能またはドナー

(6)

10

アクセプターペア発光機能をそれぞれ有している。

【0030】微結晶を構成する半導体としては、例えば酸化物または窒化物が挙げられ、例えば亜鉛（Zn）、チタン（Ti）および鉄（Fe）からなる群のうちの少なくとも1種を含む酸化物、または3B族元素の窒化物などが好ましい。具体的には、酸化亜鉛、酸化チタン（TiO<sub>2</sub>）、酸化鉄（Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>またはFeO）、酸化亜鉛・酸化チタン（ZnO・TiO<sub>2</sub>）混晶、酸化亜鉛・酸化鉄（ZnO・Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）混晶あるいは酸化チタン・酸化鉄（TiO<sub>2</sub>・Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）混晶など、または窒化ガリウム、窒化インジウム、窒化インジウム・ガリウム混晶、窒化アルミニウム・ガリウム混晶あるいは窒化インジウム・アルミニウム・ガリウム混晶などが挙げられる。

【0031】なお、この微結晶は必要に応じてn型不純物を含む場合もある。ちなみに、微結晶を酸化物により構成する場合には、酸素欠損に基づくキャリアを有することが多いので、電子輸送性を有するn型半導体となることが多い。

【0032】このような構成を有する微粒子焼結体10は、次のようにして製造することができる。

【0033】まず、上述した半導体よりなる微結晶を含む微粒子11を溶液に分散し、塗布溶液を作製する。なお、微結晶の結晶粒径は上述したように100nm以下、更には50nm以下であることが好ましい。

【0034】微粒子11を分散させる溶液としては、例えば、1以上の水酸基を有する有機化合物を少なくとも1種含む有機溶媒が好ましい。具体的には、エタノール、メタノール、n-ブロピルアルコール、i-ブロピルアルコール、1-ブタノールあるいは2-ブタノールに代表される1価のアルコール、またはエチレングリコール、ジエチレングリコール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノールあるいはトリエチレングリコールに代表される2価のアルコールおよびその誘導体、またはグリセリンに代表されるような3価以上の多価アルコール、またはフェノールあるいはクレゾールなどの芳香族化合物が挙げられ、これらの2種以上を混合して用いてもよく、これらの少なくとも1種と他の有機化合物とを混合して用いてもよい。

【0035】微粒子11を分散させる溶液の量は任意に設定することができるが、これにより塗布溶液を塗布する場合の塗布膜厚が制御されるので留意する必要がある。微粒子11の分散方法は、攪拌、ボールミル、サンドミル、超音波分散などの慣用的な分散手段でよく、これらの分散手段によって容易に均一な塗布溶液が得られる。

【0036】次いで、この塗布溶液を適宜な図示しない基板の上に塗布し、自然乾燥あるいはオーブン等の加熱乾燥を行い塗布層を形成する。その際、基板には、例えば、ガラス基板、セラミックス基板、サファイア基板、

(7)

11

窒化ホウ素 (BN) 基板, 窒化アルミニウム基板, 窒化ガリウム基板, 窒化アルミニウム・ガリウム基板, 窒化インジウム・ガリウム基板, 炭化ケイ素 (SiC) 基板, シリコン (Si) 基板あるいは金属基板、またはポリカーボネート樹脂, ポリエチレンテレフタレート樹脂, ポリエスチル樹脂, エポキシ樹脂, アクリル樹脂あるいはABS (Acrylonitrile-Butadiene-Styrene copolymer) 樹脂などよりなる樹脂基板を用いることができる。

【0037】塗布溶液の塗布方法は任意で良く、スピンドルコート法、ディップコート法、スプレーコート法、ローラーコート法、メニスカスコート法、バーコート法、カーテンフローコート法、ビードコート法など種々適用することができる。なお、この塗布および乾燥は、塗布層が所定の厚さとなるまで繰り返し行う。

【0038】続いて、この塗布層を加熱により焼結する。これにより、塗布層における微粒子間の固相焼結が促進され、微粒子間の粒界エネルギー障壁が緩和されると共に、緻密化により機械的強度が増大する。すなわち、図1に示した微粒子焼結体10が得られる。その際、例えば、電気焼成炉などの焼成炉を用いて加熱するよりもよく、レーザービームなどのエネルギービームを照射することにより加熱するよりもよい。

【0039】例えば、焼成炉を用いて酸化亜鉛などの酸化物よりなる微結晶を含む微粒子11を焼結する場合には、酸素 (O<sub>2</sub>) の含有比が60mol%以上、好ましくは90mol%以上のガス雰囲気において、600℃程度の温度で加熱することが好ましい。酸素の含有比を60mol%以上、より好ましくは90mol%以上とするのは、酸素含有比が低いと加熱時に微結晶の表面から酸素が脱離し、酸素欠損が多くなってしまうからである。なお、窒化物よりなる微結晶を含む微粒子11を焼結する場合には、酸素の代わりに窒素 (N<sub>2</sub>) をガス雰囲気中に導入する。

【0040】また、例えば、レーザービームを照射して酸化物よりなる微結晶を含む微粒子11を焼結する場合には、酸素の含有比が60mol%以上、好ましくは90mol%以上のガス雰囲気において、エキシマレーザービームを150mJ/cm<sup>2</sup>程度のエネルギー密度で照射することが好ましい。酸素の含有比をこのようにするには焼成炉を用いる場合と同様であり、窒化物よりなる微結晶を含む微粒子11を焼成する場合には、酸素の代わりに窒素を導入すればよい。また、エキシマレーザービームとしては、例えば、XeCl (波長308nm), XeF (波長351nm), XeBr (波長282nm), KrF (波長248nm), KrCl (波長222nm)、あるいはArF (波長193nm), F<sub>2</sub> (波長157nm)などを用いて発振させた紫外領域の波長を有するものを用いることができる。

【0041】この微粒子焼結体10は、次のように作用

(7)

12

する。

【0042】この微粒子焼結体10では、電流が注入されると、禁制帯遷移またはドナー・アクセプター準位間遷移に起因する電子-正孔再結合により発光が起こる。ここでは、微粒子11が焼結領域11aにより接合されているので、微粒子間のキャリア輸送性が確保され、低電圧で良好な発光が得られる。

【0043】このようにこの微粒子焼結体10によれば、微粒子11を焼結し、微粒子11が焼結領域11aにより接合されたようにしたので、微粒子間の粒界エネルギー障壁を小さくすることができ、微粒子間のキャリア輸送性を確保することができる。よって、低電圧で容易に良好な発光を得ることができる。また、焼結領域11aにより接合されているので、高い機械的強度も得ることができる。

【0044】このような微粒子焼結体10は、次のようにして本実施の形態に係る発光素子に用いられる。

【0045】(第1の発光素子) 図3は、本実施の形態に係る第1の発光素子である発光ダイオード (light emitting diode; LED) の概略構成を表すものである。なお、(A) は電極側から見た平面構造であり、(B) は(A) のI-I線に沿った断面構造である。この発光ダイオードは、基板21の上に、第1導電型層であるホール輸送層22と、上述した微粒子焼結体10よりなる半導体発光層23とが隣接してこの順に積層された構造を有している。基板21には、例えば、微粒子焼結体10の製造方法において説明した各種基板を用いることができる。

【0046】ホール輸送層22は、例えば、積層方向の厚さ(以下、単に厚さという)が約0.1μm~10μmであり、マグネシウム(Mg)などのp型不純物を添加した3B族元素の窒化物により構成されている。ホール輸送層22のキャリア濃度は、例えば、1.0×10<sup>16</sup>cm<sup>-3</sup>~1.0×10<sup>20</sup>cm<sup>-3</sup>程度となっている。なお、ホール輸送層22は、単結晶体、多結晶体、非晶質体、微粒子体あるいはこれらの複合体などどのような形態を有してもよい。

【0047】また、ホール輸送層22は、半導体発光層23よりも大きな禁制帯幅エネルギーを有していることが好ましい。これにより、ホール輸送層22を半導体発光層23に対するキャリア閉じ込めおよびクラッド層として機能させることができるからである。また、ホール輸送層22の吸収端波長よりも半導体発光層23から放出される光の波長の方が長くなり、半導体発光層23から放出される光はホール輸送層22の中を減衰することなく透過するので、基板21の側から光を取り出すことができ、光取り出し効率を増大させることができるからである。

【0048】例えば、後述するように半導体発光層23が酸化亜鉛、酸化チタンあるいは酸化鉄よりなる微結晶

を含むように構成する場合には、ホール輸送層22を窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ガリウム、窒化アルミニウム・ガリウム混晶などにより構成することが好ましい。ちなみに、それらの禁制帯幅エネルギーは、酸化亜鉛が3.2eV、酸化チタンが3.0eV、酸化鉄( $Fe_2O_3$ )が3.1eV、窒化ホウ素が6.2eV、窒化アルミニウムが6.1eV、窒化ガリウムが3.4eVであり、混晶の場合にはその組成に応じて変化する。

【0049】半導体発光層23は、例えば、厚さが約 $0.5\mu m \sim 10\mu m$ であり、酸化物よりなる微結晶を含む微粒子焼結体10により構成されている。この酸化物としては、例えば、上述したように、亜鉛、チタンおよび鉄からなる群のうちの少なくとも1種を含むものが挙げられる。なお、この微粒子焼結体10は例えば酸素欠損によるキャリアを有しており、それによりこの半導体発光層23は第2導電型層である電子輸送層となっている。

【0050】また、ホール輸送層22の上には第1の電極であるp側電極24が形成され、半導体発光層23の上には第2の電極であるn側電極25が形成されている。p側電極24はホール輸送層22およびホール輸送層22を介して半導体発光層23とそれぞれ電気的に接続されており、例えばホール輸送層22の側からニッケル(Ni)層、白金(Plt)層および金(Au)層を順次積層して合金化した構造を有している。n側電極25は半導体発光層23と電気的に接続されており、例えば金層を蒸着して合金化した構造を有している。なお、n側電極25は、半導体発光層23のほぼ全面に対して形成されることが好ましい。半導体発光層23とn側電極25との接触面積が大きくなり、半導体発光層23のほぼ全面より発光を得ることができるからである。

【0051】このような構成を有する発光ダイオードは、次のようにして製造することができる。

【0052】まず、洗浄した基板21の上に、例えば、MOCVD法、MBE法、PLD(Pulsed Laser Deposition; パルスレーザー成膜)法、スパッタリング法あるいはCVD(Chemical Vapor Deposition)法などを用いてホール輸送層22を形成する。

【0053】次いで、ホール輸送層22の上に、半導体発光層23を上述した方法により形成する。続いて、半導体発光層23の上に、例えばp側電極24の形成位置に対応してストライプ状の図示しないレジストパターンを形成し、このレジストパターンをマスクとして、例えば反応性イオンエッチング(RIE; Reactive Ion Etching)法により半導体発光層23を選択的に除去し、ホール輸送層22を露出させる。

【0054】ホール輸送層22を露出させたのち、図示しないレジストパターンを除去し、半導体発光層23の

上に例えれば金層を蒸着してn側電極25を形成すると共に、露出させたホール輸送層22の上に例えればニッケル層、白金層および金層を順次蒸着してp側電極24を形成する。その後、加熱処理を行いp側電極24およびn側電極25を合金化する。これにより、図3(A), (B)に示した発光ダイオードが得られる。

【0055】このようにして製造される発光ダイオードは、次のように作用する。

【0056】この発光ダイオードは、直流電流により動作し、p側電極24とn側電極25との間に所定の電圧が印加されると半導体発光層23に電流が注入され、半導体発光層23とホール輸送層22との界面近傍において電子-正孔再結合により発光が起こる。ここでは、半導体発光層23に含まれる微結晶を酸化物により構成しているので、紫外光または可視光が放出される。また、半導体発光層23を微粒子焼結体10により構成しているので、半導体発光層23におけるキャリア輸送性が確保され、低電圧で良好な発光が得られる。

【0057】なお、この発光ダイオードは、照明、ディスプレイあるいは殺菌灯などの光源として用いられる。

【0058】このようにこの発光ダイオードによれば、微粒子焼結体10よりなる半導体発光層23を備えるようにしたので、半導体発光層23におけるキャリア輸送性を確保することができ、低電圧の直流電流で容易に動作させることができる。よって、複雑で高価な駆動回路を必要とせず、携帯電話などの屋外で使用する電気製品の表示素子として使用することができる。

【0059】また、任意の基板21の上に形成することができ、MOCVD法などのエピタキシャル成長法により形成する場合に比べて耐熱性に優れた基板を用いなくてもよい。よって、基板21の材質を任意に選択することができ、基板21の面積を大きくできると共に、製造コストを低減することができる。従って、大面積ディスプレイ、大面積照明器具などの大型表示素子を実現することができる。

【0060】更に、半導体発光層23を形成する際に、結晶系および格子定数を精密に制御する必要がなく、容易に製造することができる。

【0061】加えて、この発光ダイオードによれば、酸化亜鉛などの酸化物により微結晶を構成するようにしたので、室温において容易に紫外発光させることができる。よって、蛍光体励起光源として用いることにより、ディスプレイ、照明器具などへ応用することができる。例えば、蛍光体の発色に基づく画像表示素子において、CRT(Cathode Ray Tube)の電子銃やFED(Field Emission Display)の冷陰極に代わる励起エネルギー源として用いることにより、大型平面ディスプレイを実現することができる。

【0062】(第2の発光素子) 図4は本実施の形態に

(9)

15

係る第2の発光素子である発光ダイオードの構成を概念的に表すものである。なお、(A)は電極側から見た平面構造であり、(B)は(A)のII-II線に沿った断面構造である。この発光ダイオードは、半導体発光層23とn側電極25との間に第2導電型層である電子輸送層36が設けられ、電子輸送層36を介してn側電極25が半導体発光層23と電気的に接続されたことを除き、第1の発光素子と同様の構成を有している。よって、ここでは同一の構成要素には同一の符号を付し、その詳細な説明を省略する。

【0063】電子輸送層36は、例えば、厚さが約0.5  $\mu\text{m}$ ～1.0  $\mu\text{m}$ であり、ケイ素(Si)などのn型不純物を添加した3B族元素の窒化物により構成されている。電子輸送層36のキャリア濃度は、例えば、 $1.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ～ $1.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 程度となっている。なお、この電子輸送層36は、ホール輸送層22と同様に、単結晶体、多結晶体、非晶質体、微粒子体あるいはこれらの複合体などどのような形態を有していてもよく、半導体発光層23よりも大きな禁制帯幅エネルギーを有していることが好ましい。

【0064】なお、半導体発光層23は、第1の発光素子では電子輸送層となっていたが、本発光素子では電子輸送層である必要はない。また、n側電極25は、電子輸送層36の全面に必ずしも形成されている必要はない。

【0065】この発光素子は、第1の発光素子と同様にして製造することができる。なお、電子輸送層36は、ホール輸送層22と同様にして形成することができる。また、この発光素子は、半導体発光層23のほぼ全体において発光が起こることを除き、第1の発光素子と同様に作用する。更に、この発光素子は、第1の発光素子と同様にして用いられ、同様の効果を得ることができる。

【0066】

【実施例】更に、本発明の具体的な実施例について図面を参照して詳細に説明する。なお、以下の実施例では、上記実施の形態において用いた図3を参照し、同一の符号を付して説明する。

【0067】(実施例1)まず、縦20mm、横20mmおよび高さ1mmの寸法の表面に結晶格子c面を露出させたサファイアよりなる基板21を用意し、中性洗剤で洗浄したのち、水洗し、さらに有機溶剤を用いて超音波洗浄を行った。

【0068】次いで、洗浄した基板21をMOCVD装置内に搬送し、常圧において $2 \text{ dm}^3/\text{min}$ の流量で水素ガス(H<sub>2</sub>)を装置内に供給しながら、基板21を基板温度1050°Cで気相エッチングし、基板の表面粗度を増加させた。

【0069】続いて、基板21の温度を1000°Cにしたのち、基板温度を保持しつつ、水素ガスを $20 \text{ dm}^3/\text{min}$ 、アンモニアガス(NH<sub>3</sub>)を $10 \text{ dm}^3/\text{min}$

(9)

16

i n、トリメチルガリウムを $1.8 \times 10^{-4} \text{ mol}/\text{min}$ および水素ガスにより $2.2 \text{ ppm}$ に希釈されたジメチルマグネシウムガスを $200 \text{ cm}^3/\text{min}$ の速さで装置内にそれぞれ30分間供給し、基板21の上に、厚さ $5.0 \mu\text{m}$ 、キャリア濃度 $7.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の単結晶p型窒化ガリウムよりなるホール輸送層22を形成した。

【0070】また、気相法で作製された酸化亜鉛の微結晶粉末(シーアイ化成(株)製；平均粒径31nm)をエタノール中に10質量%の濃度で超音波分散させ、塗布溶液を作製した。そののち、この塗布溶液をホール輸送層22の上にスピンドルティング法により回転数1000rpmで塗布し、自然乾燥させた。この塗布工程を合計で5回繰り返して塗布層を形成したのち、電気焼成炉を用い、濃度100%の酸素ガス雰囲気中において600°Cの温度で1時間加熱し、塗布層を焼結して酸化亜鉛よりなる厚さ $2.5 \mu\text{m}$ の半導体発光層23を形成した。

【0071】半導体発光層23を形成したのち、この半導体発光層23の上に、p側電極24の形成位置に対応してストライプ状のレジストパターンを形成した。なお、レジストには東京応化工業(株)製のi線露光用ポジ型レジストを用いた。そののち、このレジストパターンをマスクとして、反応性イオンエッチング法により半導体発光層23を選択的に除去し、ホール輸送層22の一部を露出させた。

【0072】ホール輸送層22の一部を露出させたのち、レジストパターンを除去し、半導体発光層23のほぼ全面に厚さ500nmの金層を電子線蒸着し、n側電極25を形成した。また、露出させたホール輸送層22の上に厚さ10nmのニッケル層、厚さ100nmの白金層および厚さ500nmの金層を順に電子線蒸着し、p側電極24を形成した。そののち、濃度100%の窒素ガス雰囲気中において600°Cの温度で20分間加熱処理を行い、p側電極24およびn側電極25を合金化した。これにより、図3に示したような発光素子を作製した。

【0073】このようにして得られた発光素子について、ホール輸送層22および半導体発光層23の室温フォトルミネッセンス(PL；Photoluminescence)測定による発光特性評価を行った。室温フォトルミネッセンス測定においては、励起光源としてHe-Cdレーザー(波長325nm、出力25mW)を用いて強励起し、分光光度計(Jobin-Yvon社製、HR-320)でスペクトル解析を行った。図5に得られたPL発光スペクトルを示す。図5において縦軸は発光強度を表し、横軸は波長(単位；nm)を表している。

【0074】図5から分かるように、半導体発光層23については、直接遷移発光と考えられる波長380nm

17

のPL発光強度のピークが認められた。すなわち、この半導体発光層23は発光材料特性を有していることが確認された。また、半導体発光層23には、波長500nm～600nmの範囲で酸素欠損に基づくと考えられるPL発光強度のピークも認められた。一方、ホール輸送層22についてはPL発光強度のピークが認められず、発光材料特性を有していないことが分かった。

【0075】また、本実施例に対する比較例として、基板21の上にホール輸送層22を介して塗布層を形成したのち焼結する前に、この塗布層について本実施例の半導体発光層23と同様にして発光特性評価を行った。図6に、得られた塗布層のPL発光スペクトルを半導体発光層23のPL発光スペクトルと共に示す。図6の縦軸および横軸は図5と同様である。

【0076】図6から分かるように、塗布層についても、半導体発光層23と同様に、直接遷移発光と考えられる波長380nmのピークおよび酸素欠損に基づくと考えられる波長500nm～600nmのピークがそれぞれ認められた。但し、直接遷移発光と考えられる波長380nmのPL発光強度は半導体発光層23よりも塗布層の方が強く、酸素欠損に基づくと考えられる波長500nm～600nmのPL発光強度は半導体発光層23よりも塗布層の方が弱かった。すなわち、塗布層は酸素欠損が少なく、半導体発光層23は酸素欠損が多くなっていることが分かった。よって、半導体発光層23は、焼結により酸素欠損が増大し、それにより電子輸送性が増大するものと推察される。

【0077】更に、半導体発光層23について、発光素子とは別にサファイアよりなる基板の上に単層膜構造の試料を作製し、ホール(Hall)効果測定装置(日本バイオラッドラボラトリーズ社製HL-5500C)により電気特性評価を行った。その結果、この半導体発光層23は比抵抗が $8.2 \times 10^3 \Omega \text{ cm}$ であり、電子輸送性を有することが分かった。なお、この試料を焼結する前の塗布層についても四端子四探針法抵抗率計(三菱化学(株)製Loresta-GP)により電気特性評価を行ったところ、比抵抗は測定限界値の $1 \times 10^7 \Omega \text{ cm}$ 以上であり、電子輸送性を有しないことが分かった。すなわち、半導体発光層23は、焼結により電子輸送性(比抵抗 $0.001 \Omega \text{ cm} \sim 10000 \Omega \text{ cm}$ 程度)が発現することが分かった。

【0078】加えて、半導体発光層23について、エックス線回折測定(XRD; X-ray Diffraction)および断面TEM(Transmission Electron Microscope)により結晶状態の観察を行った。その結果、この半導体発光層23は、微結晶が焼結により接合された構造を有しており、その結晶粒径はTEM写真より平均40nm程度であることが分かった。

【0079】更にまた、得られた発光素子について、電

流-電圧特性(I-V特性)の評価を行った。図7にその結果を示す。図7において縦軸は電流(単位; mA)を表し、横軸は印加電圧(単位; V)を表している。なお、印加電圧の極性(図中の+と-の符号)は、発光素子のp側電極24に正電位、n側電極25に負電位となるように印加する場合を正(+符号)とした。

【0080】図7から分かるように、この発光素子では、良好な整流作用のダイオード特性が認められた。すなわち、この発光素子は、ホール輸送層22と半導体発光層23とによりpn接合が形成されていることが確認された。

【0081】加えてまた、上述の電流-電圧特性評価と同時に、室温EL(Electroluminescence)測定による発光特性評価を行った。室温EL測定においては、発光素子の基板21の裏面(半導体発光層23が形成されていない側の面)に直径5mmのコリメーターレンズを密着させ、このコリメーターレンズに内径1mmの光ファイバーケーブルを接続し、分光光度計(Ocean Optics, Inc. 社製S2000)でスペクトル解析を行った。図8に得られたEL発光スペクトルを示す。図8において縦軸は発光強度を表し、横軸は波長(単位; nm)を表している。EL測定時の印加電圧は、順方向電圧(極性; +符号)で10Vとした。

【0082】図8から分かるように、この発光素子では、半導体発光層23における酸化亜鉛微結晶の直接遷移に起因すると考えられる波長400nmのEL発光のピークが認められた。すなわち、この発光素子は、直流電流により動作し、室温において直接遷移に起因する紫外外光を放出する発光特性を有することが確認された。

【0083】(実施例2)まず、縦2.0mm、横2.0mmおよび高さ1mmの寸法の合成石英よりなる基板21を用意し、中性洗剤で洗浄したのち、水洗し、さらに有機溶剤を用いて超音波洗浄を行った。

【0084】次いで、この基板21の上に、PLD装置を用いて厚さ $1.1 \mu\text{m}$ 、キャリア濃度 $3.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ の多結晶p型窒化アルミニウムよりなるホール輸送層22を形成した。PLD装置には、ラムダフィジック社製のArFエキシマレーザー成膜装置(レーザー波長; 193nm)を用いた。

【0085】図9はそのPLD装置の概略構成を表すものである。このPLD装置は、ガス供給管41およびガス排気管42がそれぞれ接続されたステンレスよりなる真空チャンバー43を備えている。真空チャンバー43の内部には、基板21を載置する基板ホルダー44と、ターゲット45を取り付けるターゲット取り付け板46とが、互いに対向するようにそれぞれ配設されている。なお、図9では、ターゲット取り付け板46が1つ配設されている場合について示しているが、ターゲット取り付け板46が複数配設される場合もある。ターゲット4

(11)

19

5には、真空チャンバー43の外部に配設された図示しないパルスレーザー装置により、レーザー入射口47を通してパルスレーザーLを照射することができるようになっている。また、真空チャンバー43の内部には、ヒーターなどの図示しない加熱手段が設けられており、これにより基板21を加熱できるようになっている。

【0086】ここでは、このようなPLD装置を用い、具体的には次のような操作を行った。まず、洗浄した基板21を基板ホルダー44に載置すると共に、アルミニウム・マグネシウム合金 (AlMg合金) よりなるターゲット45をターゲット取り付け板46に取り付けた。なお、ターゲット45には、住友金属鉱山(株)製の組成がアルミニウム99質量%マグネシウム1質量%、純度が99.9質量%以上のものを用いた。

【0087】次いで、ガス排気管42から真空チャンバー43内のガスを排気し、真空チャンバー43内を2.7×10-5Pa程度の減圧雰囲気とした。続いて、図示しないヒーターにより基板21を500°Cに加熱し、基板温度を保持しつつ、ガス供給管41を介して真空チャンバー43内に濃度100%の窒素ガスを6.7Pa程度の圧力に達するまで供給した。その後、ターゲット45にパルスレーザーを200mJ/cm2のエネルギー密度で照射し、反応性レーザープレーショーンDによりホール輸送層22を形成した。

【0088】このようにしてホール輸送層22を形成したのち、第1の実施例と同様にして、酸化亜鉛よりなる厚さ2.4μmの半導体発光層23を形成した。その後、第1の実施例と同様にして、p側電極24およびn側電極25をそれぞれ形成すると共に、加熱による合金化を行い、図3に示したような発光素子を作製した。ただし、p側電極24の形成においてはニッケル層の厚さを50nmとした。また、合金化の熱処理時間は60分間とした。

【0089】得られた発光素子について、実施例1と同様にして、ホール輸送層22および半導体発光層23の発光特性評価、半導体発光層23の結晶状態の観察、素子の電流-電圧特性評価および素子の発光特性評価をそれぞれ行ったところ、いずれも実施例1と同様の結果が得られた。すなわち、ホール輸送層22を単結晶により構成しても、多結晶により構成しても、その形態に関係なく高い特性を得られることが確認された。

【0090】(実施例3)半導体発光層23を形成する際に、電気焼成炉に代えてArFエキシマレーザー装置(ラムダフィジック社製、レーザー波長: 193nm)を用い、60mJ/cm2のエネルギー密度でレーザーを照射することにより塗布層を加熱し焼結したことを除き、他は実施例1と同様にして発光素子を作製した。

【0091】得られた発光素子について、実施例1と同様にして、ホール輸送層22および半導体発光層23の発光特性評価、半導体発光層23の電気特性評価、半導

20

体発光層23の結晶状態の観察、素子の電流-電圧特性評価および素子の発光特性評価をそれぞれ行ったところ、いずれも実施例1と同様の結果が得られた。すなわち、レーザーアニールによっても、電気焼成炉により加熱した場合と同様の半導体発光層23を得られることが確認された。

【0092】(実施例4, 5)酸化亜鉛の微結晶粉末に代えて、実施例4では酸化チタンの微結晶粉末(シーアイ化成(株)製; 平均粒径30nm)を用い、実施例5では酸化鉄(Fe2O3)の微結晶粉末(シーアイ化成(株)製; 平均粒径21nm)を用いて半導体発光層23を形成したことを除き、他は実施例1と同様にして発光素子をそれぞれ作製した。

【0093】得られた実施例4, 5の発光素子について、実施例1と同様にして、ホール輸送層22および半導体発光層23の発光特性評価、半導体発光層23の電気特性評価、半導体発光層23の結晶状態の観察、素子の電流-電圧特性評価および素子の発光特性評価をそれぞれ行ったところ、いずれも実施例1と同様の結果が得られた。なお、実施例4, 5の半導体発光層23については、PL発光強度のピークが可視光波長においてそれぞれ認められた。また、これら半導体発光層23の比抵抗は、実施例4が9.1×103Ωcmであり、実施例5が9.8×103Ωcmであった。ちなみに、それらを焼結する前の塗布層の比抵抗は、共に測定限界値の1×107Ωcm以上であった。すなわち、半導体発光層23を他の酸化物によっても構成できることが確認された。

【0094】以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は上記実施の形態および実施例に限定されるものではなく、種々変形可能である。例えば、上記実施の形態では、微粒子焼結体10における微結晶を酸化物または窒化物により構成する場合について説明したが、他の半導体材料により構成することもできる。例えば、亜鉛、マグネシウム(Mg)、カドミウム(Cd)、マンガン(Mn)、水銀(Hg)およびベリリウム(Be)からなる群より選ばれた少なくとも1種の2族元素と、酸素(O)、セレン(Se)、硫黄(S)およびテルル(Te)からなる群より選ばれた少なくとも1種の6族元素とを含む他のII-VI族化合物半導体、あるいはホウ素、アルミニウム、ガリウムおよびインジウムからなる群より選ばれた少なくとも1種の3族元素と、窒素(N)、リン(P)、ヒ素(As)、アンチモン(Sb)およびビスマス(Bi)からなる群より選ばれた少なくとも1種の5族元素とを含む他のII-IV-V族化合物半導体により構成することもできる。

【0095】また、上記実施の形態および上記実施例では、酸化物よりなる微結晶を含む微粒子焼結体10により半導体発光層23を構成する場合について説明した

(12)

21

が、窒化物よりなる微結晶を含む微粒子焼結体により構成するようにしてもよい、上述した他の半導体材料よりなる微結晶を含む微粒子焼結体により構成するようにしてもよい。

【0096】更に、上記実施の形態では、ホール輸送層22および電子輸送層36をそれぞれ構成する材料について具体的な例を挙げて説明したが、他の材料によりそれらを構成するようにしてもよい。なお、ホール輸送層22および電子輸送層36を構成する材料としては、無機材料に限らず有機材料を用いることもできる。

【0097】加えて、上記実施の形態では、基板21にホール輸送層22および半導体発光層23を順次積層する場合、または基板21にホール輸送層22、半導体発光層23および電子輸送層36を順次積層する場合について説明したが、基板に半導体発光層およびホール輸送層を順次積層するようにしてもよい、基板に電子輸送層、半導体発光層およびホール輸送層を順次積層するようにしてもよい。

【0098】更にまた、上記実施の形態では、第1導電型層をホール輸送層とし、第2導電型層を電子輸送層としたが、第1導電型層を電子輸送層とし、第2導電型層をホール輸送層としてもよい。

【0099】加えてまた、上記実施の形態では、発光素子の一例として具体的な発光ダイオードを挙げて説明したが、本発明は他の構成を有する発光ダイオードについても広く適用することができる。例えば、ホール輸送層または電子輸送層を複数の層よりなる積層構造としてもよい。また例えば、微粒子焼結体10よりなる半導体発光層に第1の電極と第2の電極を設けるようにしてもよい。更にまた、本発明は、レーザーダイオードなどの他の発光素子についても適用することができる。すなわち、本発明は、微粒子焼結体10よりなる半導体発光層を備えた発光素子について広く適用することができる。

#### 【0100】

【発明の効果】以上説明したように請求項1ないし請求項24のいずれか1に記載の発光素子によれば、半導体の微結晶を含む微粒子が焼結領域により接合された微粒子焼結体よりなる半導体発光層を備えるようにしたので、また請求項25ないし請求項49のいずれか1に記載の発光素子の製造方法によれば、半導体の微結晶を含む微粒子を焼結した微粒子焼結体により半導体発光層を形成するようにしたので、半導体発光層におけるキャリア輸送性を確保することができ、低電圧の直流電流で容易に動作させることができる。よって、複雑で高価な駆動回路を必要とせず、携帯電話などの屋外で使用する電気製品の表示素子として使用することができるという効果を奏する。

【0101】また、任意の基板の上に形成することができ、MOCVD法などのエピタキシャル成長法により形

22

成する場合に比べて耐熱性に優れた基板を用いなくてもよい。よって、基板の材質を任意に選択することができ、基板の面積を大きくできると共に、製造コストを低減することができるという効果も奏する。更に、半導体発光層の形成において結晶系および格子定数を精密に制御する必要がなく、容易に製造することができるという効果も奏する。

【0102】特に、請求項5、請求項17、請求項27または請求項39のいずれか1に記載の発光素子によれば、微結晶を酸化亜鉛により構成するようにしたので、室温において容易に紫外発光させることができる。よって、蛍光体励起光源として用いることにより、ディスプレイ、照明器具などへ応用することができるという効果を奏する。例えば、蛍光体の発色に基づく画像表示素子において、CRTの電子銃やFEDの冷陰極に代わる励起エネルギー源として用いることにより、大型平面ディスプレイを実現することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態に係る発光素子に用いる微粒子焼結体の構成を表す概念図である。

【図2】焼結する前の微粒子集合体を表す概念図である。

【図3】(A)は本発明の実施の形態に係る第1の発光素子の一構成例を表す平面図であり、(B)は(A)のI—I線に沿った断面図である。

【図4】(A)は本発明の実施の形態に係る第2の発光素子の一構成例を表す平面図であり、(B)は(A)のI—I—I—I線に沿った断面図である。

【図5】本発明の実施例1に係る半導体発光層およびホール輸送層のPL発光スペクトルである。

【図6】本発明の実施例1に係る半導体発光層および比較例に係る塗布層のPL発光スペクトルである。

【図7】本発明の実施例1に係る発光素子の電流—電圧特性(I—V特性)を表す特性図である。

【図8】本発明の実施例1に係る発光素子のEL発光スペクトルである。

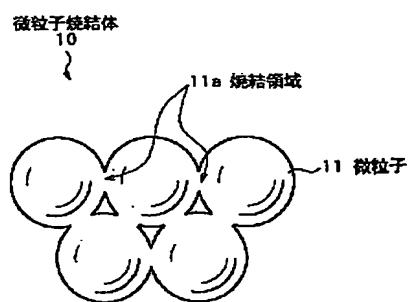
【図9】本発明の実施例2においてホール輸送層を形成する際に用いるパルスレーザー成膜装置の概略構成を表す断面図である。

#### 【符号の説明】

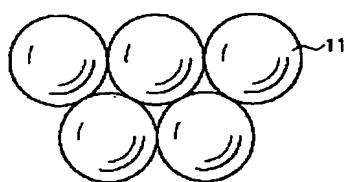
10…微粒子焼結体、11…微粒子、11a…焼結領域、21…基板、22…ホール輸送層(第1導電型層)、23…半導体発光層、24…p側電極(第1の電極)、25…n側電極(第2の電極)、36…電子輸送層(第2導電型層)、41…ガス供給管、42…ガス排気管、43…真空チャンバー、44…基板ホルダー、45…ターゲット、46…ターゲット取り付け板、47…レーザー入射口、L…パルスレーザー、D…アブレーション。

(13)

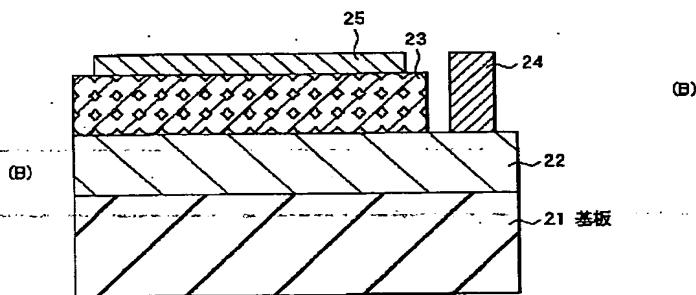
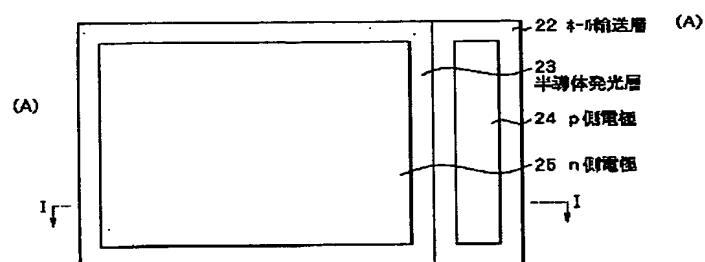
【図1】



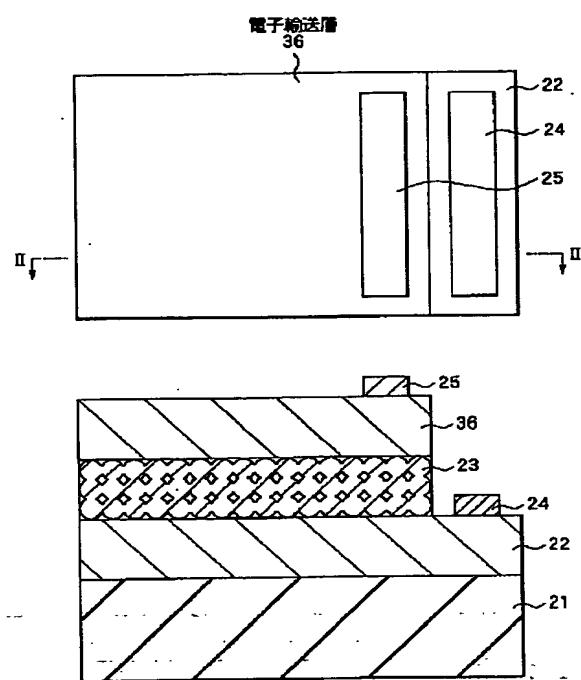
【図2】



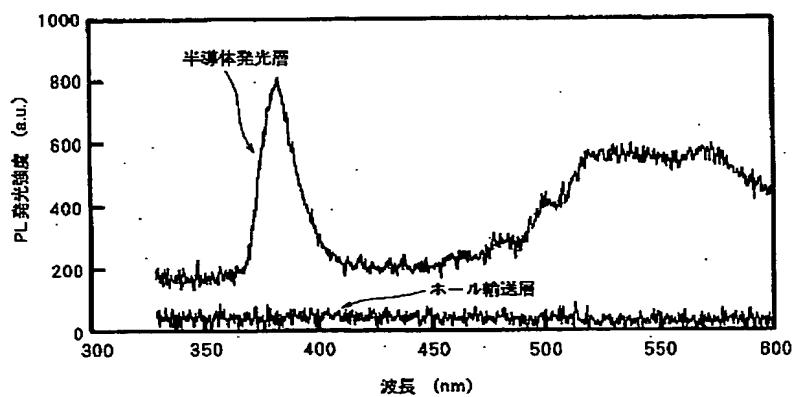
【図3】



【図4】

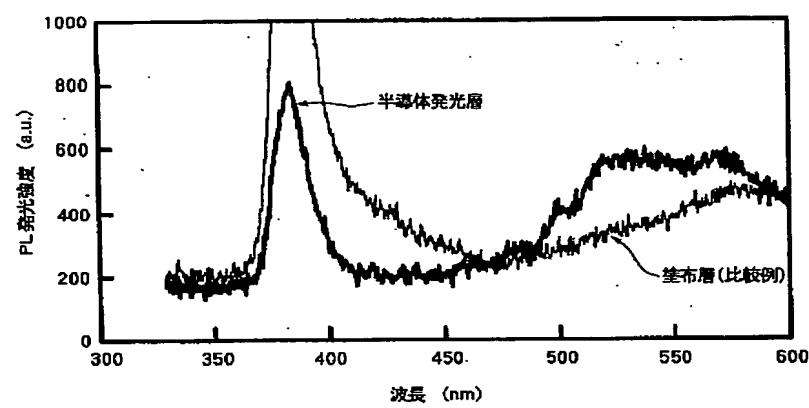


【図5】

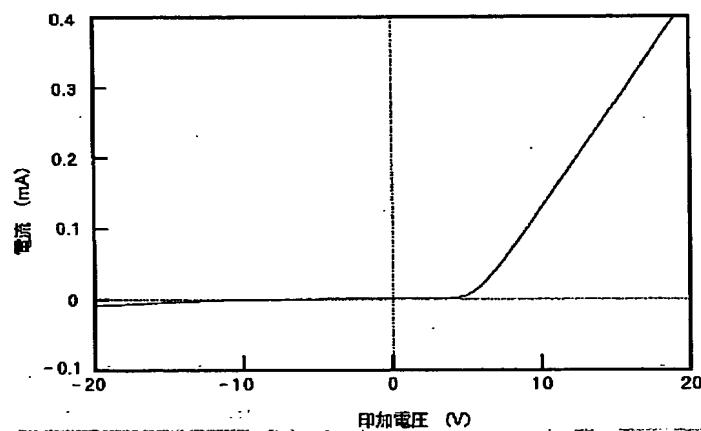


(14)

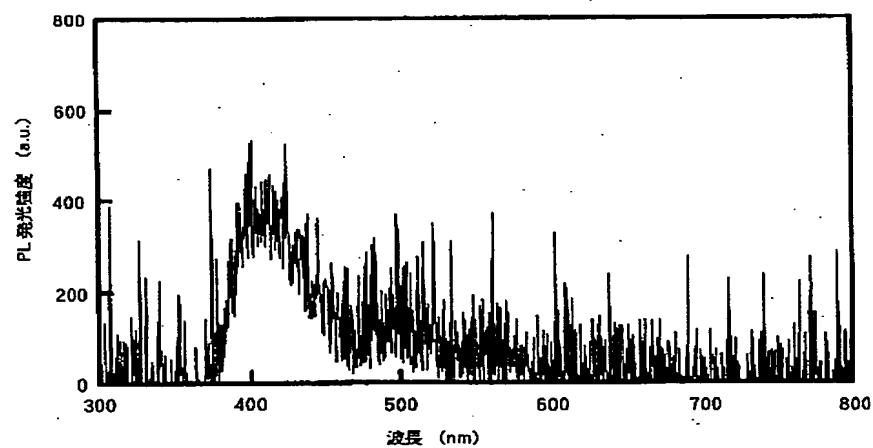
【図6】



【図7】

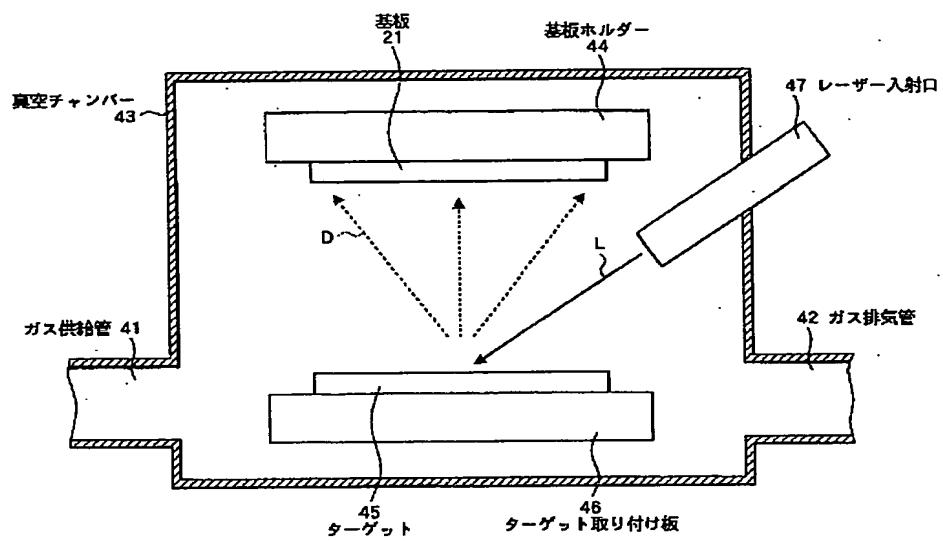


【図8】



(15)

【図9】



フロントページの続き

(72)発明者 小島 繁  
 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ  
 一株式会社内

F ターム(参考) 5F041 AA31 CA04 CA05 CA34 CA40  
 CA41 CA46 CA57 CA65 CA73  
 CA77 CA83  
 5F073 AA75 CA22 CA24 CB19 CB22  
 DA05 DA17 DA35 EA29

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

**BLACK BORDERS**

**IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

**FADED TEXT OR DRAWING**

**BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

**SKEWED/SLANTED IMAGES**

**COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

**GRAY SCALE DOCUMENTS**

**LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

**REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

**OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**